Anregung von Gasspektren durch chemische Reaktionen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der **Doktorwürde**, genehmigt von der philosophischen Fakultät der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

Von

Johannes Fränz
aus Wilhelmshagen

Promotion: 9.2.1926

Verlagsbuchhandlung Julius Springer in Berlin
1925

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Referenten: Prof. Dr. Wehnelt
Prof. Dr. Haber

In der chemisch-physikalischen Literatur sind eine große Anzahl chemischer Reaktionen bekannt, die von einer Lichtausstrahlung begleitet werden, die keine reine Temperaturstrahlung ist. Zu solchen Prozessen gehören sicher alle jene Reaktionen, die schon bei einer Temperatur von weniger als 525° C[1]) eine sichtbare Strahlung aussenden. Da die Emission wenigstens der diskontinuierlichen Spektren durch Vorgänge in den einzelnen, diskreten Atomen oder Molekülen bedingt wird, lag der Gedanke nahe, aus den Lichterscheinungen bei diesen Prozessen Rückschlüsse auf die molekularen Elementarreaktionen zu ziehen, wie sie aus thermischen Messungen wegen des statistischen Charakters der thermischen Größen nicht möglich sind. In Betracht kommen hierfür zunächst natürlich nur Gasreaktionen, da nur bei diesen genügend einfache Verhältnisse, vor allem einfache, bekannte und gedeutete Spektren zu erwarten sind. Aus diesem Grunde scheiden fast alle bekannten Chemilumineszenzen aus. Geeignete Reaktionen fanden Haber und Zisch[2]) in den Reaktionen von Natriumdampf und Halogengasen, bei denen die Temperatur durch Verdünnen des Na-Dampfes mit Stickstoff unterhalb von 525° C gehalten wurde. Bei diesen Versuchen trat eine Emission der *D*-Linie des Natriums auf. Bei einem entsprechenden Versuch mit Quecksilberdampf und Chlor trat dagegen die Resonanzlinie 2537 Å des Hg nicht auf, sondern nur ein im Sichtbaren gelegenes Bandenspektrum.

Zur Deutung dieser Versuche führen Haber und Zisch folgendes an:

1. Die *D*-Linie wird vom neutralen Na-Atom emittiert. Es strahlen also nicht die reagierenden Moleküle, die Reaktionsenergie muß vielmehr

[1]) 525° C ist bekanntlich die Temperatur, unterhalb deren das Auge eine Strahlung des schwarzen Körpers noch nicht wahrnimmt.

[2]) ZS. f. Phys. **9**, 302, 1922.

durch einen Zwischenprozeß auf die neutralen Na-Atome übertragen werden.

2. Als Zwischenprozeß wird ein Zusammenstoß angenommen. Durch die Reaktion werden zunächst Primärteilchen gebildet, die noch die Reaktionsenergie besitzen. Die sehr energiereichen Primärteilchen geben im allgemeinen ihre Energie beim Zusammenstoß mit den übrigen viel energieärmeren Molekülen ab und gehen dabei in normale Moleküle, die Endprodukte der Reaktion, über. Durch die abgegebene Energie kann ein geeignetes gestoßenes Atom oder Molekül in einen höheren Quantenzustand versetzt, d. h. zur Lichtemission angeregt werden [1]). Die Energieübertragung wird aber nicht immer zur Anregung eines leuchtenden Prozesses führen [2]). Es wird dann die Energie auf verschiedene Energieformen verteilt, die keinen Anlaß zu einer Strahlung zu geben vermögen: Es tritt eine Erhöhung der Temperatur der Reaktionsmasse ein.

3. Das Nichtauftreten der Quecksilberresonanzlinie erklärt sich aus ihrer hohen Anregungsenergie. Es ist bei der Reaktion zwischen Hg und Cl_2 kein einfacher Prozeß denkbar, der Primärteilchen mit einer zur Anregung des Hg genügenden Energie erzeugte, während im Falle des Natriums bestimmt eine zur Anregung des Na hinreichende Energie verfügbar wird.

4. Das Bandenspektrum der Hg-Chlorreaktion wird durch die Anregung von Reaktionsprodukten oder -zwischenprodukten durch kompliziertere Übertragungsvorgänge hervorgerufen, über die an späterer Stelle (S. 8 f.) ausführlicher gesprochen wird.

Diese Anschauungen von Haber und Zisch ließen sich nun durch neue Versuche stützen. Es ist klar, daß nach diesen Anschauungen nicht nur Atome eines Gases angeregt werden können, das selbst an der Reaktion teilnimmt, sondern auch fremde Atome, die im Reaktionsraum vorhanden sind, ohne sich an einer Reaktion zu beteiligen. Es muß nur ihre Anregungsenergie kleiner sein als die Energie der Primärteilchen der betreffenden Reaktion [3]). Eine solche Anregung eines reaktions-

[1]) Vgl. die bekannten Untersuchungen von Franck und einigen seiner Schüler über Stöße zweiter Art, besonders bei der sensibilisierten Fluoreszenz.

[2]) Unter den Versuchsbedingungen von Haber und Zisch ist das sogar verhältnismäßig selten der Fall.

[3]) Einschränkend werden wir dabei im Auge behalten, daß diese Bedingung mit Strenge nur beim absoluten Nullpunkt gilt und das Dazukommen der Wärmebewegung die Anregung auch ermöglichen kann, wenn die verfügbare innere Energie nicht ganz zureicht. Je größer das Manko ist, um so seltener wird es durch die thermische Energie gedeckt werden können, um so schwächer wird also ein auftretendes Leuchten sein.

fremden Stoffes haben vor kurzem Kautzky und Neitzke[1]) für eine Reaktion an einer festen Oberfläche in einer Farbstofflösung nachgewiesen. Da die hier auftretenden Spektren Bandenspektren sind, deren Anregungsbedingungen man ja bis jetzt noch nicht genügend kennt, und da außerdem der Reaktionsprozeß selbst nicht ganz einfacher Art ist, lassen sich weitere Schlüsse aus diesen Versuchen nicht ziehen. Schon früher sah übrigens Strutt[2]) in der von ihm untersuchten Anregung der Linienspektren vieler Metalldämpfe durch seinen aktiven Stickstoff ebenfalls eine derartige Fremdanregung.

Ganz besonders interessant ist die Beobachtung solcher Fremdanregungen für die Untersuchung von Reaktionen, die sicher mehrere Arten von Primärteilchen bilden, deren Ablauf man aber im einzelnen nicht kennt. Sobald man nämlich die Energien aller überhaupt möglichen Elementarprozesse der Reaktion aus bekannten thermischen Daten berechnen oder auch nur annähernd angeben kann, läßt sich der tatsächliche Ablauf der Reaktion offenbar sofort erkennen, wenn es gelingt, die molekularen Energien zu bestimmen, die im Reaktionsraum wirklich auftreten. Freilich fehlt uns eine kontinuierlich arbeitende Methode, solche Energieinhalte einzelner Moleküle zu messen. In besonders günstigen Fällen bietet sich aber eben durch die bekannten Anregungsbedingungen der Atome ein Mittel, für diese Energien wenigstens Minimalwerte anzugeben. Oft wird es freilich nicht möglich sein, einen Stoff zu finden, der als „Energiereagens“ brauchbar ist. Denn außer einem geeigneten Wert seiner Anregungsspannung muß der gesuchte Stoff erstens einen passenden Dampfdruck haben, und zweitens darf er nicht selbst mit einem der anwesenden Stoffe reagieren, oder zu mindest darf diese Reaktion nicht so energiereiche Primärteilchen liefern, daß er allein durch sie schon angeregt wird.

Ein günstiger Fall, in dem alle diese Bedingungen erfüllt waren, fand sich nun in der Anregung der Quecksilberresonanzlinie durch die Reaktion zwischen Natrium und Chlor. Einem mit Natriumdampf beladenen Stickstoffstrom wurde Quecksilberdampf zugesetzt, ehe er aus einem etwa 4 mm weiten Rohr in den mit wenig Halogen beschickten Reaktionsraum einströmte. Auf der Mündung dieses Rohres zeigte sich, ebenso wie wenn der Stickstoff nur Natriumdampf enthielt, der von Haber und Zisch gefundene gelbleuchtende Kegel. Sein Spektrum wies aber jetzt

[1]) ZS. f. Phys. **31**, 26, 1925.

[2]) Proc. Roy. Soc. London (A) **85**, 219, 1911; Strutt und Fowler, ebenda **86**, 105, 1912.

außer der *D*-Linie die Quecksilberresonanzlinie 2537 Å auf. Die Intensität der Quecksilberlinie war etwas kleiner als die der Natriumlinie, aber stets von derselben Größenordnung. Bei den Versuchen zeigte sich deutlich, daß die Quelle der Anregung der Quecksilberlinie die Reaktion zwischen Natrium und Chlor war.

Eine weitere Reihe von Versuchen betrifft das Leuchten der Reaktionen des Quecksilbers selbst mit den Halogenen. Im besonderen wurde das Bandenspektrum der Quecksilberchlorflamme genauer untersucht und seine Identität mit dem Spektrum festgestellt, das man bei dem Durchgang einer elektrischen Entladung durch $HgCl_2$-Dampf erhält.

Wenn man zu einem Verständnis dieser Versuche gelangen will, ist es nicht mehr möglich, wie bei den Versuchen von Haber und Zisch, die Frage nach den wirklichen Elementarprozessen offen zu lassen, denn die mittleren Energien der Prozesse reichen nicht mehr aus, um die auftretende Strahlung der Linie 2537 Å zu erklären. Zur Anregung der Quecksilberlinie sind pro Mol 112 cal erforderlich, während die Bildung von einem Mol gasförmigem Kochsalz aus einem Mol Natriumdampf und einem halben Mol Chlor nur 70 cal liefert. Bevor aber auf die einzelnen Elementarprozesse eingegangen wird, sollen zuerst die verschiedenen Möglichkeiten betrachtet werden, auf die überhaupt durch einen Elementarprozeß eine Anregung herbeigeführt werden kann.

Um ein Atom oder Molekül anzuregen, muß zunächst eine genügende Energie in einem Massenteilchen konzentriert sein, die auf das anregungsfähige Gebilde übertragen werden kann. Diese Energie kann in der Reaktionszone im allgemeinen in drei Formen vorhanden sein. Die Energie, die in einem Elementarprozesse frei wird, kann zunächst als innere Energie in einem Primärteilchen aufgespeichert bleiben, sie kann in Translationsenergie eines Reaktionsproduktes oder eines anderen Massenteilchens umgewandelt werden, sie kann schließlich schon direkt während der Reaktion in einem Dreierstoß zur Anregung verwendet werden. Anregungen durch Energien der ersten beiden Formen sind ja bekannt; der Anregung durch Primärteilchen entspricht die Erscheinung der sensibilisierten Fluoreszenz, Anregung durch schnelle Massen finden wir in der Anregung durch Elektronenstoß. Auch die thermische Anregung von Gasen ist durch den Zusammenstoß schneller Teilchen zu erklären.

Die drei Formen der Energie sind nun in der Reaktionszone in bezug auf ihr Auftreten und auf ihre Fähigkeit, eine Anregung herbeizuführen, keineswegs gleichwertig. Bei einer Additionsreaktion nach dem

Schema $A + B = AB$, für die die Bildung von Na Cl aus den Atomen ein Beispiel wäre, ist das direkte Auftreten einer hohen Translationsenergie nicht möglich, solange man annimmt, daß die Reaktion durch einen Zweierstoß vor sich geht. Denn nach dem Impulssatz muß das Reaktionsprodukt AB denselben Gesamtimpuls haben, den A und B vor dem Stoße hatten, so daß seine Translationsenergie vollkommen festgelegt ist. Es können also bei einer solchen Reaktion nur entweder Primärteilchen AB mit innerer Energie entstehen, oder es erfolgt eine sofortige Energieabgabe im Dreierstoß [1]). Im ersten Falle kann erst durch den Stoß eines Primärteilchens auf ein anderes Molekül nun entweder eine Anregung erfolgen, oder es kann eine Verwandlung der verfügbaren Energie in Translationsenergie stattfinden, da ja aus dem Stoße mehr als ein Massenteilchen hervorgeht. Genau so sind bei einem Dreierstoß beide Möglichkeiten der Energieübertragung gleichzeitig vorhanden, d. h. es ist keine zeitlich bevorzugt. Die etwa auftretende Translationsenergie kann nun aber wegen der Gültigkeit des Impulssatzes niemals bei nur einem Teilchen verbleiben. Für zwei Massen m_1 und m_2, die aus dem Stoße hervorgehen, ergibt sich folgende Verteilung der auftretenden Translationsenergie U:

$$E_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \cdot U \qquad E_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \cdot U, \tag{1}$$

wenn man die Voraussetzung macht, daß der Gesamtimpuls der Massen vor dem Stoße verschwindet gegen die einzelnen Impulse nach dem Stoße. Das trifft hier zu, da die Energien, die bei den in Betracht kommenden chemischen Prozessen frei werden, groß sind gegen die Energien, die die Massen vor dem Stoße aus der thermischen Bewegung haben.

Bei einer Austauschreaktion nach dem Schema $A + BC = AB + C$, wie es z. B. die Reaktion $Na + Cl_2 = Na Cl + Cl$ ist, kann sofort bei der Reaktion sowohl innere als auch kinetische Energie entstehen. Sobald, wie es bei Molekülen der Fall ist, viele mögliche Anregungsstufen der Reaktionsprodukte unterhalb derjenigen liegen, die durch die verfügbare Energie des Prozesses höchstens erreichbar ist, wird es daher unwahrscheinlich sein, daß eines der Produkte die ganze oder fast die ganze verfügbare Energie als innere Energie bei sich behält. Die kinetische Energie verteilt sich auf die Reaktionsprodukte natürlich wieder nach den Formeln (1),

[1]) Im Prinzip ist auch eine Energieabgabe durch eine Ausstrahlung des Reaktionsprodukts denkbar; hier kommt aber eine solche sicher nicht wesentlich in Frage.

im umgekehrten Verhältnis ihrer Massen. Eine Anregung kann nun erst durch einen weiteren Stoß eines der Teilchen mit genügender innerer oder Translationsenergie erfolgen. Weil diese Zerstreuung der Energie durch ihre Verteilung auf mehrere Freiheitsgrade hier schon stattfindet, ehe noch eine Anregung möglich ist, ist die Wahrscheinlichkeit einer Anregung, die nicht eine beträchtlich geringere Energie als die Reaktionsenergie erfordert, für eine Austauschreaktion bedeutend kleiner als für eine Additionsreaktion, bei der, ob sie nun durch Bildung von Primärteilchen oder durch Dreierstöße vor sich geht, stets die ganze Energie an einem Punkte zur Verfügung steht, bei der also keine zeitliche Bevorzugung einer anderen Energieform (und damit keine Zerstreuung der Energie) vor der Anregung stattfindet [1]).

Wird chemische Reaktionsenergie auf dem Umweg über die Translationsenergie in Anregungsenergie verwandelt, so kommt nach dem Vorgesagten nur ein Bruchteil zur Wirkung, weil im allgemeinen kein Teilchen die ganze chemische Energie als Translationsenergie auf sich vereinigen kann. Es kommt aber eine weitere einschränkende Bedingung hinzu, nämlich daß kein Teilchen die aufgenommene Translationsenergie vollständig zur Anregung eines anderen Teilchens abgeben kann. Da nämlich der Gesamtimpuls des schnellen und des angeregten Teilchens erhalten bleiben muß, muß auch nach dem Stoße ein Teil der Translationsenergie in dieser Form vorhanden sein. Bei dem Stoße der schnellen Masse m_1 mit der Translationsenergie E auf die ruhende Masse m_2 bleibt unter der günstigen Annahme, daß sich beide Massen nach dem Stoße gemeinsam weiter bewegen, die Energie $E' = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \cdot E$ als kinetische Energie bestehen, während die Energie

$$U = E - E' = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \cdot E \qquad (2)$$

für eine Anregung zur Verfügung steht. Wie man sieht, sind die Verhältnisse für die Anregung günstig, wenn die Masse des stoßenden Teilchens klein ist gegenüber der des ruhenden. Nur beim Stoße eines schnellen Elektrons auf ein Atom oder beim Stoße eines sehr leichten Atoms auf ein sehr schweres kann daher praktisch die ganze Energie zur Anregung verwendet werden.

---

[1]) Diese ungünstigen Verhältnisse können bei manchen Austauschreaktionen vielleicht dadurch aufgehoben werden, daß sich zunächst ein Zwischenprodukt ABC bildet, daß sie also als Additionsreaktionen verlaufen, bei denen Primärteilchen mit der gesamten verfügbaren Energie entstehen.

Die Formel (2) gilt nur, solange die Geschwindigkeit der Masse m_2 vor dem Stoße klein ist gegen die Geschwindigkeit von m_1. Das ist der Fall in einer Reaktionszone mit geringer Dichte der Reaktionszentren. Andere Verhältnisse bestehen bei der thermischen Anregung, z. B. im Wassergasraum einer salzhaltigen Bunsenflamme, worüber in einem der nächsten Abschnitte die Rede sein wird.

Bei der Anregung eines Atoms durch Primärteilchen — Gebilde mit verfügbarer innerer Energie, wie wir sie in der sensibilisierten Fluoreszenz kennen — kann stets die ganze Energie für die Anregung ausgenutzt werden, ja es werden sogar Linien beobachtet, deren Anregung eine etwas höhere Energie erfordert, als die primär angeregten Atome abgeben können. Die Differenz wird wahrscheinlich den Energien entnommen, die die Atome aus der Wärmebewegung besitzen. Analoge Verhältnisse sind bei der Anregung durch Dreierstoß zu erwarten. Wenn man annimmt, daß ein Primärteilchen seine innere Energie stets im ersten Zusammenstoß nach seiner Bildung verliert — wenn es auf ein durch diese Energie nicht anregbares Teilchen trifft, als kinetische Energie —, so daß also eine Anregung nur bei dem ersten Stoße eintreten kann, so sind die Anregungswahrscheinlichkeiten durch den Stoß von Primärteilchen und durch Dreierstoß vollkommen gleich. Es ist allein das Verhältnis der Zahl der anregungsfähigen Teilchen zu der Zahl der nichtanregungsfähigen Teilchen im Reaktionsraum für sie maßgebend. Die Ansicht von Born und Franck[1]), daß Additionsreaktionen nur durch einen Dreierstoß möglich sind, läßt sich also an ihrer Fähigkeit, Anregungen herbeizuführen, nicht prüfen.

Aus einem Überblick über die voranstehenden Darlegungen ergibt sich, daß Additionsreaktionen bei den Anregungen eine wesentlichere Rolle spielen als Austauschreaktionen. Dabei ist jedoch eine geringe Dichte der Reaktionszentren angenommen, wie sie wegen des großen Stickstoffüberschusses in den Alkalihalogenflammen stets vorhanden war. Geht man zu größeren Konzentrationen der reagierenden Gase über, so ergeben sich neue Möglichkeiten der Anregung dadurch, daß Zusammenstöße zwischen zwei energiereichen Massenteilchen in merklicher Zahl stattfinden. Durch einen Zusammenstoß zweier Primärteilchen untereinander, eines Primärteilchens mit einem schnellen Massenteilchen oder schließlich zweier Massen mit großer Translationsenergie kann eines der Teilchen seine Energie ganz oder teilweise auf das andere übertragen. Hier kann auch die gesamte Translationsenergie der beiden Teilchen zur Anregung verwendet

[1]) Ann. d. Phys. (4) **76**, 225, 1925; ZS. f. Phys. **31**, 411, 1925.

werden, sobald beide mit entgegengesetzt gleichen Impulsen aufeinander treffen. Durch einen solchen Zusammenstoß zweier energiereicher Teilchen kann nun entweder sofort eines der Teilchen zur Emission der ihm eigentümlichen Strahlung befähigt werden oder es überträgt durch einen zweiten Stoß die Energie auf ein anregungsfähiges Molekül. Durch derartige Doppelanregungen kann eine Reaktion von einer Strahlung begleitet sein, deren violette Grenze einer Anregungsenergie entspricht, die die Energie der Elementarprozesse erheblich überschreitet. Ein Beispiel dafür findet sich schon in den Reaktionen von Hg-Dampf mit Chlor, die bei Haber und Zisch beschrieben ist.

Die Natriumhalogenreaktionen. Eine spezielle Betrachtung der Anregungsmöglichkeiten, die bei den Reaktionen zwischen Natrium und den Halogenen Chlor und Brom sich eröffnen, erfordert nun ein genaueres Eingehen auf die Elementarprozesse dieser Reaktionen und die Energien, die bei ihnen frei werden. Für den Verlauf der Reaktionen zwischen Natrium und Halogen kommen als erstes Ereignis nur Stöße zwischen den Na-Atomen und Cl_2- oder Br_2-Molekülen in Betracht. Denn es besteht bei den betrachteten Temperaturen keine merkliche Dissoziation der Halogene. Atome Cl und Br sind also nicht in merklicher Menge vorhanden.

Dies erste Ereignis kann nun zwei Folgen haben. Entweder bildet sich sofort NaCl unter Abspaltung eines Cl-Atoms, oder es entsteht zunächst ein Zwischenprodukt $NaCl_2$. In den beiden Fällen wird eine Energieänderung eintreten, die durch die folgenden Gleichungen beschrieben wird, in denen U_1, U_2, U_1', U_2' und D die auf das Mol bezogenen Energien bedeuten, die bei den Elementarprozessen frei werden.

$$
\begin{array}{lll}
\text{I.} & 1. & \mathrm{Na} + \mathrm{Cl_2} = \mathrm{NaCl} + \mathrm{Cl} + U_1 \\
 & 2. & \mathrm{Cl} + \mathrm{Na} = \mathrm{NaCl} + U_2 \\
 & 3. & \mathrm{Cl} + \mathrm{Cl} = \mathrm{Cl_2} + D \\
\text{II.} & 1. & \mathrm{Na} + \mathrm{Cl_2} = \mathrm{NaCl_2} + U_1' \\
 & 2. & \mathrm{NaCl_2} + \mathrm{Na} = 2\,\mathrm{NaCl} + U_2'
\end{array}
$$

Die dritte Gleichung im Falle I deutet an, daß das freie Cl-Atom, das nach der ersten Gleichung entsteht, außer durch eine Reaktion mit einem Na-Atom auch dadurch verschwinden kann, daß es sich mit einem zweiten Cl-Atom wieder zu einem Molekül vereinigt. Solange man diesen Prozeß außer Betracht läßt, sind die Elementarprozesse I 1 und I 2 offenbar gleich häufig, durch die Bildung von Cl_2-Molekülen wird die Häufigkeit des zweiten herabgesetzt, bleibt aber sicher in der gleichen Größenordnung.

Zwischen den Größen $U_1 \ldots D$ und der Wärmetönung U der Reaktion

$$\mathrm{Na} + {}^1/_2\,\mathrm{Cl_2} = \mathrm{NaCl} + U$$

bestehen, wie man leicht einsieht, folgende Beziehungen:

$$U_1 + U_2 = U_1' + U_2' = 2\,U$$
$$U_1 = U - {}^1/_2 D \qquad U_2 = U + {}^1/_2 D.$$

Die Größe von U läßt sich aus bekannten thermochemischen Daten berechnen, die den Tabellen von Landolt-Börnstein entnommen sind:

$$\begin{aligned}
[\mathrm{Na}] + {}^1/_2(\mathrm{Cl_2}) &= [\mathrm{NaCl}] + 98\,\mathrm{cal}\\
(\mathrm{Na}) &= [\mathrm{Na}] + 27\,\mathrm{cal}\\
[\mathrm{NaCl}] &= (\mathrm{NaCl}) - 55\,\mathrm{cal}\\
(\mathrm{Na}) + {}^1/_2(\mathrm{Cl_2}) &= (\mathrm{NaCl}) + 70\,\mathrm{cal}.
\end{aligned}$$

In üblicher Weise bezeichnen die eckigen Klammern den festen, die runden den gasförmigen Aggregatzustand. Die Verdampfungswärmen sind auf die Versuchstemperaturen umgerechnet. Benutzen wir als Wert der Dissoziationswärme des Chlors nach den Messungen von Wohl[1]) $D = 57$ cal, so ergibt sich auf ganze Kalorien abgerundet

$$U_1 = 41\,\mathrm{cal} \qquad U_2 = 99\,\mathrm{cal}$$
$$U_1' + U_2' = 140\,\mathrm{cal}.$$

Die Werte von U_1' und U_2' lassen sich einzeln nicht angeben. Es läßt sich aber glaubhaft machen, daß weder durch die Energie U_1' noch durch U_2' Primärteilchen mit einer größeren Energie als U_2 hervorgebracht werden können. Nehmen wir nämlich an, daß U_1' größer als 99 cal, also größer als U_2 und mithin wohl befähigt wäre, maßgeblich in den Vordergrund zu treten, so würde $\mathrm{NaCl_2}$ eine Verbindung von merklicher Beständigkeit sein. Dies widerspricht der chemischen Erfahrung. Wäre aber U_2' wesentlich größer als 99 cal, so könnte es dennoch so wenig wie U_1' in den Vordergrund treten, weil die Reaktion II 2 zwei Teilchen liefert, auf die U_2' sich verteilt, so daß das einzelne Teilchen wieder energieärmer ausfällt als ein Kochsalzteilchen, daß sich nach I 2 bildet.

Alles, was hier über die Reaktion zwischen Natrium und Chlor gesagt wurde, gilt ganz entsprechend auch für die Reaktion von Natrium mit Brom. Für die entsprechenden Energien ergeben sich aus den Gleichungen

$$\begin{aligned}
[\mathrm{Na}] + {}^1/_2(\mathrm{Br_2}) &= [\mathrm{NaBr}] + 91\,\mathrm{cal}\\
(\mathrm{Na}) &= [\mathrm{Na}] + 27\,\mathrm{cal}\\
[\mathrm{NaBr}] &= (\mathrm{NaBr}) - 50\,\mathrm{cal}\\
(\mathrm{Na}) + {}^1/_2(\mathrm{Br_2}) &= (\mathrm{NaBr}) + 68\,\mathrm{cal}
\end{aligned}$$

[1]) ZS. f. Elektrochem. **30**, 36, 1924.

und der von Bodenstein und Cramer[1]) gemessenen Dissoziationswärme des Broms $D = 46$ cal die Werte:

$$U_1 = 45\,\text{cal} \quad U_2 = 91\,\text{cal}$$
$$U_1' + U_2' = 136\,\text{cal}.$$

Das energiereichste Primärteilchen hat also bei dieser Reaktion schwerlich einen verfügbaren Energieinhalt von mehr als 91 cal.

Drückt man nun die Anregungsenergien des Natriums und des Quecksilbers ebenfalls in kcal pro Mol aus, so erhält man für das Natrium 48 cal, für das Quecksilber 112 cal. Ein Vergleich mit der Energie der Elementarprozesse zeigt, daß die Energie U_2 und mindestens eine der Energien U_1' und U_2' zur Anregung des Natriums ausreichen, während selbst die Energie der Primärteilchen, die aus der Vereinigung eines Na-Atoms mit einem Cl-Atom hervorgehen, um 13 cal kleiner ist als die Anregungsenergie des Quecksilbers. Die Fehlergrenzen der thermochemischen Daten sind zwar zum Teil ziemlich weit (vor allem schwanken die Angaben über die Dissoziationswärme des Chlors), so daß diese Differenz auch erheblich kleiner als 13 cal sein könnte, aber trotzdem wird man annehmen müssen, daß die Energie von 112 cal durch den Elementarprozeß allein nicht geliefert wird. Nun haben Cario und Franck[2]) bei der sensibilisierten Fluoreszenz von Thalliumdampf und Cadmiumdampf bei einer Temperatur von 800 bis 900° C Linien noch beobachtet, deren Anregungsenergie um 0,6 bis 1,4 Volt, d. h. um 14 bis 33 cal größer war als die Energie der absorbierten Quecksilberlinie 2537 Å. Die Energiedifferenz wird nach ihrer Ansicht den thermischen Energien der Molekularbewegung entnommen. Wenn man bedenkt, daß die mittlere thermische Energie zweier aufeinander stoßender Moleküle bei einer Versuchstemperatur von 500° C etwa 5 cal beträgt, und daß eine Überschreitung dieses Betrages um den doppelten Wert noch verhältnismäßig häufig ist, so erscheint es durchaus als möglich, daß die Quecksilberresonanzlinie durch die Primärteilchen mit der Energie U_2 angeregt wird, zumal da diese Anregung durch die Existenz des metastabilen Quantenzustandes $2p_0$ des Quecksilbers erleichtert werden könnte, dessen Anregungsenergie nur 107 cal beträgt. Man konnte daher eine Anregung dieser Linie durch Primärteilchen oder Dreierstöße bei der Vereinigung von Natriumatomen mit Chloratomen erwarten.

[1]) ZS. f. Elektrochem. **22**, 327, 1916.
[2]) ZS. f. Phys. **17**, 202, 1923.

Bei der Reaktion zwischen Natrium und Brom stellen die energiereichsten Primärteilchen nur eine Energie von 91 cal zur Verfügung. Daher sollte die Hg-Linie nicht mehr oder mit wesentlich schwächerer Intensität auftreten. Das schon oben erwähnte Versuchsergebnis entspricht diesen Erwartungen.

Es ist außer der Reaktion eines Na-Atoms mit einem Cl-Atom noch ein anderer Prozeß denkbar, dessen Energie sogar sicher genügt, um das Quecksilber anzuregen, nämlich ein Dreierstoß zwischen zwei Na-Atomen und einem Cl_2-Molekül. Bei diesem Elementarprozeß wird eine Energie von 140 cal frei. Da es sich hier aber um einen Dreierstoß handelt, der, wie eine nähere Betrachtung zeigt, gegenüber den anderen Reaktionen selten ist, und da für die Reaktion ähnliche Überlegungen wie im Falle II 2 gelten, ist es nicht wahrscheinlich, daß auf diese Weise die beobachtete Anregung zustande kommt. Außerdem hätte durch den entsprechenden Prozeß die Quecksilberlinie auch bei der Reaktion zwischen Natrium und Brom angeregt werden müssen, denn die Energie dieses Prozesses beträgt 136 cal, also fast genau so viel wie beim Chlor.

Die Versuche über die Anregung der Hg-Resonanzlinie durch die Reaktionen zwischen Natrium und Chlor sprechen also dafür, daß die Anregung durch den Stoß von NaCl-Molekülen auf Hg-Atome erfolgt, und daß diese NaCl-Moleküle aus Atomen Chlor und Atomen Natrium nach I 2 hervorgehen. Eine nähere Betrachtung zeigt, daß dieser Prozeß auch für die Anregung der *D*-Linie der weitaus häufigste ist.

Bei den vorliegenden Versuchen werden, entsprechend einem Verhältnis von Metallatomen zu Stickstoffmolekülen von der Größenordnung 10^{-2} bis 10^{-3}, die meisten Primärteilchen schnelle N_2-Moleküle erzeugen. Die schnellsten N_2-Moleküle, die durch die energiereichsten Primärteilchen der Natrium-Chlor-Reaktion erzeugt werden, besitzen nach Gleichung (1) eine Translationsenergie von

$$E_{N_2} = \frac{m_{NaCl}}{m_{NaCl} + m_{N_2}} \cdot U = \frac{58{,}5}{58{,}5 + 28{,}0} \cdot 99 \text{ cal}$$
$$= 67 \text{ cal}.$$

Ein solches N_2-Molekül ist also sicher nicht imstande, Quecksilber anzuregen. Es kann aber auch das Valenzelektron des Natriums nicht in die Resonanzbahn heben, wie sich aus Gleichung (2) ergibt. Die Energie, die zur Anregung eines Na-Atoms zur Verfügung stände, beträgt

$$U' = \frac{m_{Na}}{m_{N_2} + m_{Na}} \cdot E_{N_2} = \frac{23{,}0}{28{,}0 + 23{,}0} \cdot 67 \text{ cal}$$
$$= 30 \text{ cal}$$

gegenüber 48 cal, die zur Anregung erforderlich sind. Durch schnelle Stickstoffmoleküle ist also keinerlei Anregung möglich. Ein Na Cl-Molekül müßte aber nach Gleichung (2) sogar eine Translationsenergie von 169 cal haben, um Natrium anregen zu können. Wie diese Zahlen zeigen, gibt es überhaupt keine Möglichkeit einer Anregung mehr, sobald die Energie eines Elementarprozesses in Translationsenergie verwandelt worden ist, d. h. eine Anregung kann nur erfolgen, wenn ein Primärteilchen beim ersten Stoße nach seiner Bildung ein anregungsfähiges Atom trifft[1]). Aber auch diese Stöße werden nicht sämtlich zur Anregung des Atoms führen, denn auch hier kann natürlich die Energie in Translationsenergie verwandelt werden. Außerdem verlieren die angeregten Atome zum Teil durch Stöße zweiter Art ihre Energie, ehe sie zum Ausleuchten kommen. Auf diese Zerstreuung der Energie ist die geringe Intensität des Reaktionsleuchtens zurückzuführen.

Experimenteller Teil. Bei den Versuchen zur Anregung des Quecksilbers durch die Reaktion zwischen Natrium und Chlor wurde eine Apparatur benutzt, ähnlich der, wie sie Haber und Zisch zur Erzeugung der Natrium-Chlorflamme angeben. Es wurde so verfahren, daß der Natriumdampf durch einen Stickstoffstrom von gewöhnlichem Druck in den halogendampfhaltigen Reaktionsraum getragen wurde. Auf diese Weise mußten durch die freiwerdende Reaktionsenergie nicht nur die Reaktionsprodukte, sondern auch der Stickstoff erwärmt werden. Durch einen genügenden Stickstoffüberschuß ließ sich daher die Temperatur in der Reaktionszone tief genug halten, um sicher zu sein, daß ein etwa auftretendes Leuchten nicht durch die Temperatur angeregt wurde. Wie Haber und Zisch gezeigt haben, läßt sich auf diese Weise erreichen, daß selbst ein kalorimetrisch berechneter Höchstwert der Flammentemperatur unter dem Werte von 525° bleibt, unterhalb dessen ein absolut schwarzer Körper noch keine sichtbare Strahlung emittiert.

Das Natrium befand sich in der gewählten Versuchsanordnung (Fig. 1) in zwei Eisenschiffchen von 10 bis 12 cm Länge in dem 15 cm weiten Glasrohr *A*. Bei *D* trat in dieses Rohr der Stickstoffstrom ein, der vorher durch Überleiten über drahtförmiges, schwach rotglühendes Kupfer, über festes Kali, Calciumchlorid und Phosphorpentoxyd gereinigt und getrocknet und in einem 70 cm langen Rohre mit Natrium bei einer Temperatur von etwa 300° von den letzten Spuren Sauerstoff befreit worden

[1]) Voraussetzung ist, wie schon betont, daß das getroffene Atom keine beträchtliche kinetische Energie vor dem Stoß besitzt. Die Aufnahme von innerer Energie durch das N_2-Molekül könnte noch eine Komplikation bewirken.

war. Im Rohre A belud sich der Stickstoffstrom mit Natriumdampf, den er durch das etwa 4 mm weite Rohr K in den Reaktionsraum R führte. An der Stelle H konnte dem mit Natrium beladenen Stickstoffstrom ein zweiter hinzugemischt werden, der vorher in dem Rohr B über ein 25 cm langes Schiffchen mit metallischem Quecksilber strich. Der ganze Apparat wurde durch zwei elektrische Öfen O_1 und O_2 geheizt, um die für die Versuche geeigneten Dampfdrucke des Natriums und Quecksilbers herzustellen. Es wurden zwei Öfen verwendet, so daß die verschiedenen Teile

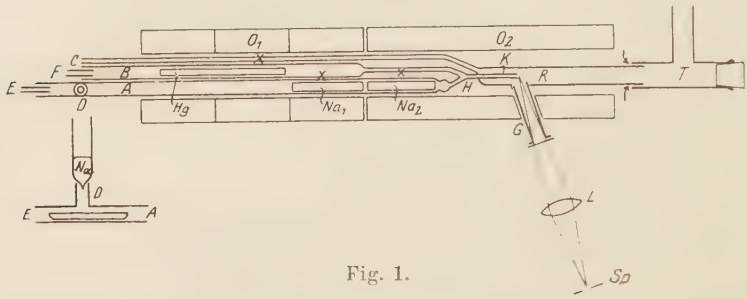

Fig. 1.

der Apparatur auf verschiedene Temperaturen geheizt werden konnten. Am Ende von R wurden durch den Ansatz T die Reaktionsprodukte abgesaugt.

Besondere Sorgfalt mußte darauf verwendet werden, das Natrium mit sauberer Oberfläche in den Apparat zu bringen. Die Oberfläche blieb dann trotz der großen überströmenden Stickstoffmengen mehrere Stunden lang so sauber, daß die Verdampfung nicht behindert wurde.

Das Halogen gelangte durch das Rohr C in den Reaktionsraum. Chlor wurde direkt aus einem Gasometer, Bromdampf mit Hilfe eines Stickstoffstromes in die Apparatur eingeführt. Ließ man nun zunächst nur den Stickstoffstrom, der bei einer Temperatur von 400 bis 500° über das Natrium strömte, mit einer Geschwindigkeit von 400 bis 600 ccm pro Minute in den mit Halogen beschickten Reaktionsraum eintreten, so zeigte sich auf der Mündung des Rohres K ein gelbleuchtender Flammenkegel. Die Länge dieses Kegels hing außer von der Strömungsgeschwindigkeit des Stickstoffs sehr stark von der Konzentration des Halogens im Reaktionsraum ab. Je weniger Halogen nachströmte, desto länger wurde der Kegel, die Spitze wurde immer lichtschwächer und verschwand schließlich vollständig, so daß nur noch ein kurzer, fast zylinderförmiger Ring, dessen Helligkeit nach der Spitze hin rasch abnahm, direkt an der Mündung von K übrigblieb. Bei den Versuchen zur Anregung der

Hg-Resonanzstrahlung wurde die Flamme stets so eingestellt, daß die Spitze eben verschwunden war, wobei etwa äquivalente Mengen Natrium und Chlor zugeführt werden mußten. Daher war, wenn man den zweiten mit Quecksilber beschickten Stickstoffstrom einschaltete, in der Reaktionszone freier, ungebundener Quecksilberdampf vorhanden. Dementsprechend fanden sich in den Reaktionsprodukten, die sich in dem kalten Teile des Rohres *R* niederschlugen, zahlreiche Tröpfchen metallischen Quecksilbers. Frühere Versuche mit einem im Prinzip gleichen Apparat hatten übrigens gezeigt, daß beim Einleiten eines stark quecksilberhaltigen Stickstoffstromes, dem etwas Natriumdampf hinzugesetzt wurde, in einen großen Chlorüberschuß ein doppelter Flammenkegel erschien. Der gelbe Natriumkegel brannte im Innern der grünen Quecksilberchlorflamme. Das Quecksilber reagiert also offenbar erheblich langsamer mit Chlor als das Natrium, so daß an der Reaktionstelle des Natriums stets noch freier Quecksilberdampf vorhanden ist. Bei den jetzt beschriebenen Versuchen trat die Quecksilberchlorflamme nicht auf, weil sowohl die Quecksilberkonzentration wie auch die Chlorkonzentration nicht groß genug war.

Um die Quecksilberresonanzlinie 2537 Å beobachten zu können, mußte der Apparat an der Beobachtungsstelle ein Quarzfenster erhalten [1]). Die Flamme wurde mit einer Quarzlinse auf den Spalt eines kleinen lichtstarken Steinheilschen Quarzspektrographen abgebildet. Die Länge des Spektrums zwischen 5890 Å und 2537 Å betrug etwa 44 mm. Bei den Aufnahmen der Quecksilberresonanzlinie hatte der Spalt eine Weite von 0,07 bis 0,10 mm.

Mit Belichtungszeiten von 3 bis 7 Stunden gelang es, eine Anzahl Aufnahmen der Reaktion von Natrium mit Chlor und Brom unter Zusatz von Quecksilberdampf herzustellen. Von drei Aufnahmen der Chlorreaktion zeigten alle außer der *D*-Linie und einer Anzahl Kohlenstoff-

[1]) Bei den notwendigen sehr langen Versuchsdauern stellten sich zwei Schwierigkeiten ein. Die festen Reaktionsprodukte überzogen sehr bald das Quarzfenster trotz besonderer Heizung mit einer im Ultraviolett undurchlässigen Schicht und sie verstopften die Mündung des Rohres *K*. Zur Vermeidung der ersten Störung wurde das Quarzfenster mit Hilfe eines Ansatzrohres, wie in der Fig. 1 ersichtlich, aus dem Ofen herausverlegt, so daß sich die Reaktionsprodukte an den gekühlten Wänden dieses Rohres und nicht mehr auf dem Quarz niederschlugen. Die Verstopfungen wurden durch häufige mechanische Reinigungen während des Versuchs beseitigt.

Nach einem Versuch mit einer Kalium-Quecksilber-Chlorflamme bei schwacher Rotglut, wurde in der Mündung von *K* eine klare blaue Perle gefunden, die in ihrem optischen Verhalten mit dem bekannten blauen Steinsalz übereinstimmte.

banden[1]) deutlich die Linie 2537 A. Auf den Aufnahmen, die unter den gleichen Bedingungen von der Reaktion mit Brom gemacht wurden, ist stets nur die *D*-Linie, nie eine Spur der Quecksilberlinie zu sehen.

Als Beispiel gibt die folgende Tabelle die Daten eines Versuches.

Temperatur am Na_2 480°	Na-Dampfdruck 2,3 mm
„ „ Na_1 400°	
„ „ Hg 255 bis 267°	Hg-Dampfdruck 90 bis 110 mm
Strömungsgeschwindigkeit des Stickstoffs über Na	etwa 420 ccm/min
Strömungsgeschwindigkeit des Stickstoffs über Hg	etwa 100 ccm/min
Na-Partialdruck in der Reaktionszone	1,9 mm
Hg-Partialdruck in der Reaktionszone	17 bis 21 mm
Höchsttemperatur der Na-Reaktionszone	530°[2]).

Die Intensität der Hg-Linie entspricht auf den Aufnahmen der Chlorreaktion der Intensität der *D*-Linie; je schwächer die *D*-Linie ist, desto schwächer ist auch die Linie 2537 Å. Bei einem Kontrollversuch wurden die Schiffchen mit dem Natrium fortgelassen, alles übrige aber konstant gehalten, so daß nur Quecksilber und Chlor im Reaktionsraum vorhanden waren. Auf der Platte zeigt sich keine Spur einer Spektrallinie, in Übereinstimmung mit den Versuchen von Haber und Zisch. Eine thermische Anregung der Quecksilberlinie bei einer Temperatur von 530° ist ausgeschlossen, da diese Linie selbst bei der Temperatur der Bunsenflamme nicht angeregt wird[3]). Es ist also deutlich, daß die Hg-Linie durch die Reaktion zwischen Natrium und Chlor angeregt wurde.

Um des negativen Ergebnisses bei der Bromreaktion möglichst sicher zu sein, wurde schließlich hintereinander auf derselben Platte, und ohne daß an der Apparatur etwas geändert wurde, zuerst die Bromflamme mit einer Belichtungszeit von 7 Stunden, darauf die Chlorflamme mit einer Belichtungszeit von $5^1/_2$ Stunden photographiert. Das Spektrum der Chlorflamme zeigte außer der *D*-Linie die Quecksilberresonanzlinie und die Kohlebanden, das der Bromflamme nur die sehr kräftige *D*-Linie. Eine Vergrößerung dieser Aufnahme ist hier wiedergegeben (Fig. 2).

Die Natriumlinie und die Quecksilberlinie wiesen auf den Platten nicht sehr verschiedene Schwärzungen auf. Da die Empfindlichkeit der Platten, die mit Pinaflavol sensibilisiert wurden, im Gelben kleiner ist, als in der Gegend von 2537 A, war die wahre Intensität der Natrium-

[1]) Der Kohlenstoff rührt aus Spuren von Verunreinigungen des Natriums her.
[2]) Siehe Haber und Zisch, l. c. S. 313.
[3]) Literatur bei Haber und Zisch, l. c. S. 318.

strahlung größer als die der Quecksilberstrahlung, aber jedenfalls ungefähr von der gleichen Größenordnung.

Nach den oben dargelegten Energieverhältnissen ist im Spektrum der Natriumflamme nicht nur das Auftreten der D-Linie, sondern auch das der nächsten Glieder der Hauptserie und einiger Linien der Nebenserien des Natriumspektrums möglich. Wenigstens die zweite Linie der Hauptserie, $1s - 3p$, bei 3303 Å, zu deren Anregung 86 cal erforderlich sind, konnte nach der energetischen Überlegung erwartet werden. Diese Linie ist aber auf keiner Aufnahme vorhanden. Indessen läßt sich über die relative Häufigkeit, mit der eine solche Anregung, verglichen mit der des $2p$-Zustandes zu erwarten ist, nichts zum voraus sagen, und die von Strutt und Fowler[1]) bei der Anregung des Natriums durch die viel energiereicheren Primärteilchen des aktiven Stickstoffs beobachtete starke Emission der Linie $1s - 3p$ kann nur erwähnt, aber nicht mit Erfolg in diesem Zusammenhang erörtert werden. Es wird deshalb auch rätlich sein, von einer Erörterung der Störungen abzusehen, die etwa die Gegenwart des Stickstoffs von Atmosphärendruck oder des Chlors auf das Ausleuchten hoch angeregter Atome ausüben könnte[2]).

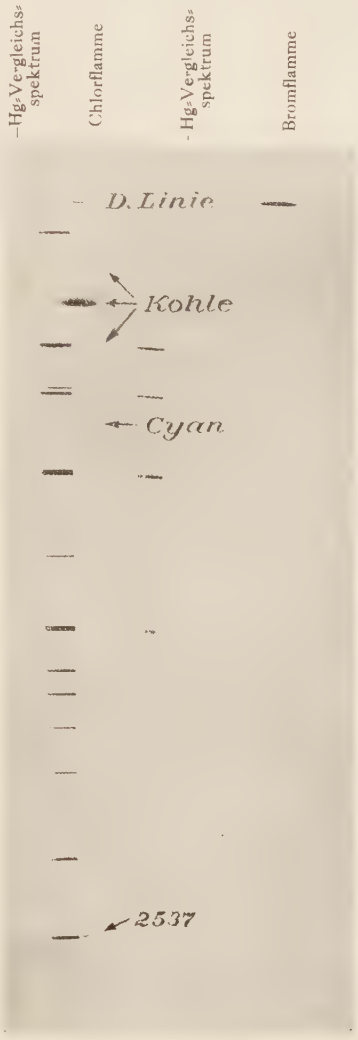

Fig. 2.

[1]) Proc. Roy. Soc. (A) **86**, 105, 1912.

[2]) Es sei des Interesses halber erwähnt, daß an und für sich rein energetisch ein Vorgang denkbar ist, der wohl die Hg-Resonanzlinie und die D-Linie, nicht aber die zweite Natriumlinie anregen kann. Ein schnelles N_2-Molekül muß nämlich nach der Formel (2) des Textes eine Translationsenergie von 128 cal haben, um auf ein Hg-Atom die zur Anregung erforderlichen 112 cal zu übertragen. Damit es an ein Na-Atom eine Anregungsenergie von 86 cal abgeben kann, müßte

Die Quecksilberhalogenreaktionen. Erhebliche Unterschiede gegenüber den Natriumflammen zeigen die Flammen des Quecksilberdampfes mit den Halogenen. Während die Natriumflammen noch bei einem Dampfdruck von einigen Zehntel Millimetern sichtbar sind, verschwinden die Quecksilberflammen schon bei einer 100 mal größeren Konzentration des Metalldampfes. Vor allem aber brauchen sie einen reichlichen Überschuß des Halogendampfes, während die Natriumchlorflamme selbst bei Chlormangel noch beobachtet wurde, wie bisweilen eine kräftige Bräunung des Glasrohres durch überschüssiges Natrium anzeigte. Außerdem neigten, wenigstens bei mäßigen Dampfdrucken, die Flammen des Quecksilbers dazu, bei wachsender Strömungsgeschwindigkeit des Stickstoffs sich von dem Brennerrohr loszulösen. Die Flammen des Natriums saßen dagegen stets fest auf der Mündung des Brennerrohres auf.

Die Spektren, die die Reaktionen des Quecksilbers mit den Halogenen begleiten, sind Bandenspektren, eine Emission von Linienspektren wurde bei keiner dieser Reaktionen beobachtet. Bei der Reaktion von Quecksilber mit Chlor haben bereits Haber und Zisch eine grüne Lumineszenz gefunden, deren Spektrum ein zusammenhängendes Band zwischen 5950 Å und 3000 Å ist. Haber und Zisch geben auch eine Anzahl Intensitätsmaxima des Spektrums an. Die Quecksilberresonanzlinie fanden sie bei dieser Reaktion nicht, wie bereits erwähnt wurde. Die Reaktionen von Quecksilberdampf mit Bromdampf und mit Joddampf werden ebenfalls unter geeigneten Bedingungen von einer Lumineszenz begleitet, dagegen wurde keine Lichterscheinung beobachtet, wenn man das Halogen durch Sauerstoff ersetzte. Die Farbe der Quecksilberbromflamme ist gelb, ihr Spektrum erstreckt sich ungefähr von 6700 Å bis 4350 Å mit einem Maximum der Helligkeit in der Gegend von 5900 Å. Das Spektrum der Quecksilberjodflamme liegt zwischen 7350 Å und 4800 Å, seine größte Helligkeit hat es etwa bei 6200 Å. Dem unbewaffneten Auge erscheint die Flamme rötlich-orange bis rot gefärbt.

Über die energetischen Verhältnisse in diesen Flammen gibt das Diagramm (Fig. 3) eine Übersicht. Auf den drei mit Cl, Br und J bezeichneten Parallelen sind verschiedene Energiewerte für die Ver-

seine Translationsenergie 191 cal betragen, während es zur Anregung der *D*-Linie 107 cal benötigt. Ein N_2-Molekül, dessen kinetische Energie zwischen 128 und 191 cal liegt, kann also die Hg-Linie 2537 Å und die *D*-Linie, aber nicht die Natriumlinie 3303 Å anregen. Hier kommt diese Möglichkeit nicht in Betracht, da N_2-Moleküle mit so hohen Translationsenergien nicht auftreten können.

bindungen $HgCl_2$, $HgBr_2$ und HgJ_2 aufgetragen. Entsprechende Punkte sind miteinander verbunden. Die Skale links gibt die Energien in kcal pro Mol an. Die mit U und 2 U bezeichneten Linien verbinden die Punkte, die den Bildungswärmen der drei Verbindungen im gasförmigen Zustand aus Quecksilberdampf und Halogengas, sowie deren doppelten Werten entsprechen. Die stark ausgezogenen Teile der Parallelen stellen die Spektren der Leuchterscheinungen bei den betreffenden Reaktionen dar, wenn man die Wellenlängen nach dem $h\nu$-Gesetz in Energien umrechnet. Nur wenn das Licht der entsprechenden Wellenlängen bei einem Übergang des strahlenden Moleküls in seinen Grundzustand ausgesendet wird, bedeuten diese Energien die Anregungsenergien. Die wirklich zur Anregung der Spektren erforderlichen Energien können also größer sein. Die Helligkeitsmaxima der Spektra sind durch Kreise bezeichnet. Zum Vergleich sind die Anregungsenergien der *D*-Linie und der Linie 2537 Å durch die beiden Horizontalen bei 48 cal und 112 cal in das Diagramm eingetragen. Die Kreuze stellen die ungefähren Helligkeitsmaxima der Spektren dar, die man erhält, wenn man durch $HgCl_2$-, $HgBr_2$-, bzw. HgJ_2-Dampf im Geisslerrohr eine elektrische Entladung schickt [1]).

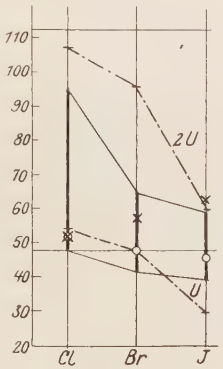

Fig. 3.

Wie man sieht, fallen die Maxima von Flammenspektrum und Entladungsspektrum beim Chlor zusammen; bei Brom und Jod fallen sie jedoch auseinander, das des Flammenspektrums nach kleineren, das des Entladungsspektrums nach größeren Energien hin. Um zu entscheiden, ob die beiden Spektren beim Chlor wirklich identisch sind, wurden Aufnahmen von ihnen mit einem kleinen Plangitter hergestellt. Das Spektrum der Flamme zeigt eine große Zahl ziemlich verwaschener, sehr regelmäßig angeordneter Maxima, die sich vollständig in den viel schärferen Bandenköpfen des Entladungsspektrums wiederfinden. Eine Vergrößerung der beiden Aufnahmen zeigt Fig. 4, in der die Übereinstimmung freilich nicht so prägnant hervortritt, wie auf den Platten. Es kann kein Zweifel sein, daß das Flammenspektrum im Geisslerrohrspektrum völlig enthalten ist. Ob dieses Spektrum dem $HgCl_2$-Molekül zuzuschreiben ist oder dem HgCl, ist nicht ganz sicher, weil eine Entladung in dem Dampfe über Quecksilberchlorür ebenfalls dieses Spektrum zeigt. Der

[1]) Siehe W. Lohmeyer, ZS. f. wiss. Photographie **4**, 367, 1906.

Dampf des Chlorürs scheint jedoch unter gewöhnlichen Verhältnissen weitgehend oder vollständig in Hg und $HgCl_2$ dissoziiert zu sein[1]). Danach gehört das Spektrum also wahrscheinlich dem $HgCl_2$ an.

Bei den Reaktionen des Quecksilbers mit Brom und Jod treten nicht die im Blauen bzw. Violetten gelegenen Spektren auf, die man bei einer elektrischen Entladung im $HgBr_2$-Dampf und HgJ_2-Dampf erhält, sondern es werden andere, weiter nach dem Roten gelegene Spektren emittiert, die im Geisslerrohr nicht vorhanden sind. Über die Träger dieser Emission läßt sich etwas Sicheres bisher nicht aussagen.

Um die Anregung der Flammenspektren der Quecksilberhalogenreaktionen energetisch zu verstehen, müssen wir zurückgreifen auf das, was im ersten Teile dieser Arbeit über die Möglichkeit von Doppelanregungen gesagt wurde. Ein Blick auf das Diagramm (Fig. 3) zeigt

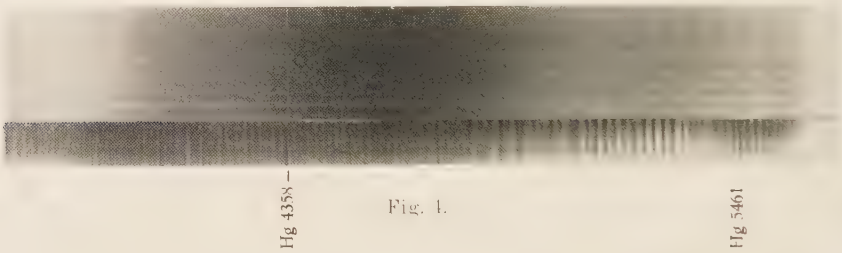

Fig. 1.

nämlich, daß die einfache Bildungsenergie der zweiwertigen Verbindung in keinem Falle zur Anregung der Spektren ausreicht. Die zweiwertigen Verbindungen sind hier aber wohl als primäre Produkte der Reaktion zu erwarten. Denn die Reaktionen, die freie Halogenatome abspalten können nach der Art $Hg + Cl_2 = HgCl + Cl$, sind nur schwach exotherm, während die Bildung der zweiwertigen Verbindungen mit beträchtlichen Wärmetönungen vor sich geht. Aber selbst wenn man die Bildung der einwertigen Verbindungen aus den Atomen (nach Art $Hg + Cl = HgCl$) als anregenden Elementarprozeß annimmt, so bedeutet dies nur ein Freiwerden einer um 4 bis 6 cal größeren Energie. Eine einzelne primäre Reaktion kann also das Leuchten dieser Flamme nicht hervorrufen, man muß vielmehr, wie es schon Haber und Zisch taten, ein Zusammenwirken der Energien zweier Elementarprozesse annehmen, dadurch daß infolge des sehr viel höheren Partialdruckes der reagierenden Bestandteile zwei energiereiche Gebilde miteinander zusammenstoßen. Die

[1]) Siehe Smith und Menzies, ZS. f. phys. Chem. **76**, 254, 1911.

doppelte Bildungsenergie genügt in allen Fällen, um das in der Flamme auftretende Spektrum zu erklären. Sie reicht dagegen bei der Brom- und Jodreaktion nicht aus, um das gesamte entsprechende Geisslerrohrspektrum anzuregen. In Übereinstimmung damit waren die im Geisslerrohr beobachteten Spektren in diesen beiden Flammen nicht vorhanden.

Wie die Versuche zeigen, treten bei $HgBr_2$ und HgJ_2 zwei verschiedene Spektren auf, das eine in der Flamme, das andere im Geisslerrohr, während bei $HgCl_2$ nur ein Spektrum auftritt. In Verbindung hiermit ist es von Wichtigkeit, daß bei einigen Versuchen auch in der Quecksilberchlorflamme ein zweites, röteres Spektrum beobachtet wurde. Diese orangefarbene Flamme war jedoch so instabil, daß sie sich bisher spektral nicht untersuchen ließ. Auf eine Diskussion der sich bietenden Anregungsmöglichkeiten für die Spektren soll hier nicht näher eingegangen werden.

Experimenteller Teil. Die Apparatur, in der die Quecksilberhalogenreaktionen untersucht wurden, war im wesentlichen die gleiche, wie sie bei der Anregung der Quecksilberresonanzlinie in der Natriumchlorflamme verwendet wurde (s. Fig. 1). Es fehlten das Rohr B und das Quarzfenster. Um an der Mündung von K eine genügend große Chlorkonzentration zu erhalten, war die Einführung von C, wie Fig. 5 zeigt, abgeändert.

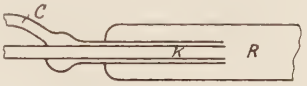

Fig. 5.

Der tiefste Wert der Temperatur, bei dem die Quecksilberbromflamme noch beobachtet wurde, war 225° im Ofen O_1, in dem sich das Schiffchen mit dem Quecksilber befand, während der Ofen O_2, d. h. der Reaktionsraum R, eine Temperatur von 240° hatte. Die Wärmetönung der Reaktion ergibt sich aus den Gleichungen

$$\begin{aligned}
\{Hg\} - \{Br_2\} &= [HgBr_2] + 41 \text{ cal} \\
(Br_2) &= \{Br_2\} + 7 \text{ „} \\
(Hg) &= \{Hg\} + 14 \text{ „} \\
[HgBr_2] &= (HgBr_2) - 14 \text{ „} \\
\hline
(Hg) + (Br_2) &= (HgBr_2) + 48 \text{ cal.}
\end{aligned}$$

Für die oben angegebenen Temperaturen, denen ein Quecksilberdampfdruck von 39 mm in O_1 entspricht, ergibt sich als kalorimetrischer Höchstwert der Flammentemperatur 574° [1]).

[1]) Siehe Haber und Zisch, l. c.

Die Quecksilberjodflamme wurde dicht oberhalb einer Temperatur von 235° in O_1 noch beobachtet, wenn die Temperatur in O_2 270° betrug. Die Wärmetönung dieser Reaktion läßt sich bestimmen aus den Gleichungen:

$$\begin{aligned}
\{Hg\} + [J_2] &= [HgJ_2] + 25 \text{ cal} \\
(Hg) &= \{Hg\} + 14 \text{ „} \\
(J_2) &= [J_2] + 6 \text{ „} \\
[HgJ_2] &= (HgJ_2) - 15 \text{ „} \\
(Hg) + (J_2) &= (HgJ_2) + 30 \text{ cal.}
\end{aligned}$$

Als Höchstwert der Flammentemperatur ergeben diese Daten einen Wert von 525° C.

Die wahren Temperaturen der Flammen lagen sicher unter den berechneten Höchstwerten. Diese Werte liegen nun nicht mehr, wie bei der Reaktion von Quecksilber mit Chlor, unterhalb von 525°, aber doch dieser Temperatur so nahe, daß eine rein thermische Emission der Spektren, die sich bis ins Blaue erstrecken, nicht möglich ist. Man muß daher die Leuchterscheinungen bei den beiden untersuchten Reaktionen als Chemilumineszenzen ansehen.

Eine eingehende Untersuchung wurde dem Spektrum der Quecksilberchlorflamme gewidmet. Um das Spektrum der Flamme mit größerer Auflösung photographieren zu können, war es notwendig, sowohl die Helligkeit der Flamme zu steigern, als auch die Belichtungszeiten so weit wie möglich auszudehnen. Nach einer Angabe von Haber und Zisch, die bestätigt wurde, ändert sich das Spektrum der Quecksilberchlorflamme, soweit es der subjektiven Beobachtung zugänglich ist, nicht, wenn man den Quecksilberdampfdruck so weit erhöht, daß die Flammentemperatur den Wert von 525° überschreitet. Es wurde daher jetzt auf die Temperatur keine Rücksicht genommen, sondern das Quecksilber bis zur Siedetemperatur erhitzt, um eine möglichst helle Flamme zu erhalten. Durch die großen reagierenden Mengen wurde nun so viel Sublimat erzeugt, daß in kurzer Zeit das kalte Ende des Rohres, in dem die Reaktion vor sich ging, völlig verstopft war. Um dem abzuhelfen, erwies sich der durch Fig. 6 dargestellte Apparat als brauchbar. Er beruht auf demselben Prinzip wie die früher beschriebenen Apparate. Quecksilber befand sich in B, Stickstoff strömte bei A, Chlor bei D ein. Die spaltförmige Gestalt der Mündung von C hatte den Zweck, der Flamme in der Längsrichtung des Spaltes eine größere Helligkeit zu geben. Das etwa 20 mm weite Absaugerohr E wurde im Verlauf von 1 bis $1^1/_2$ Stunden vollständig verstopft und mußte nach dieser Zeit gegen ein Reserverohr ausgewechselt

werden. Mit diesem Verfahren konnten Belichtungszeiten bis zu 20 und 30 Stunden erreicht werden.

Die Gestalt der Flamme war nicht die eines so scharfen und dünnen Kegelmantels, wie bei der Natriumflamme. Nach innen scharf durch einen hellen Rand begrenzt, hatte sie außen einen ziemlich breiten, etwas lichtschwächeren Saum, dessen Spitze sich unscharf nach oben verlor. In den äußersten, schon sehr wenig intensiven Teilen war sie bräunlich gefärbt. Die Aufnahmen wurden mit einem Hilgerschen Spektrographen gemacht, dessen dispergierender Teil die Kopie eines kleinen Plangitters oder ein Glasprisma mit konstanter Ablenkung war. Der Spalt konnte nicht enger als 0,135 mm gewählt werden, da sonst die Intensität zu einer Aufnahme nicht ausreichte. Die Flamme wurde mit einer Linse auf den Spalt des Spektrographen abgebildet. Die auf S. 20 wiedergegebene Aufnahme ist mit dem Gitter hergestellt. Die Belichtungszeit betrug 15 Stunden.

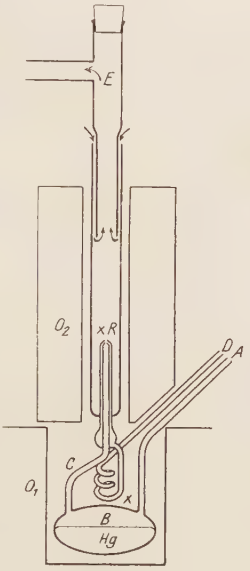

Fig. 6.

Fig. 7.

Zur Erzeugung des Entladungsspektrums, das bei der gleichen Spaltbreite des Spektrographen mit einer Belichtungszeit von 9 Minuten aufgenommen wurde, diente ein Geisslerrohr von der durch Fig. 7 dargestellten Form. Das ganze Rohr befand sich in einem elektrischen Ofen, durch dessen Fenster das Spektrum photographiert werden konnte. Das Kölbchen C wurde vor dem Anschmelzen an das Rohr E zu dreiviertel mit Sublimat gefüllt. Heizte man den Ofen auf 150 bis 250° so destillierte das Sublimat nach D hinüber, wo es sich dicht über dem Ofen vollständig kondensierte, wenn man dort das Glasrohr durch Gegenblasen eines Luftstromes kühlte. Durch den destillierenden $HgCl_2$-Dampf wurde in dem Rohre AB mit Hilfe eines kleinen Induktoriums eine nichtkondensierte Entladung geschickt. Da eingeschmolzene Platinelektroden zu leicht sprangen, wurden Außenelektroden in Form von auf A und B aufgehobenen Messinghauben benutzt. Die Helligkeit der Entladung war nicht merklich kleiner als bei der Verwendung der Platinelektroden.

Der Dampfdruck des Sublimats betrug bei der oben wiedergegebenen Aufnahme (Fig. 4) 3 mm. Während der ganzen Aufnahmezeit blieb das Entladungsrohr an der Hochvakuumpumpe, so daß Verunreinigungen sich nicht ansammeln konnten.

Das gleiche Spektrum wie im Sublimatdampf wurde gefunden, wenn man das Kölbchen *C* mit Kalomel füllte. Es blieb unverändert, wenn man dem Sublimatdampf bei *E* einen Chlorstrom, dem Kalomeldampf Quecksilberdampf hinzusetzte.

Anhang.

Spektren aus Verunreinigungen des Natriums bei der Einwirkung von Natriumdampf auf Chlor. Außer der Anregung der *D*-Linie und der Hg-Resonanzlinie wurde die Anregung einiger weiterer Spektren in der Natriumchlorflamme beobachtet. Solange Chlor in großem Überschuß vorhanden war, bestand das Spektrum der gewöhnlichen Natriumchlorflamme nur aus der *D*-Linie und einem sehr lichtschwachen kontinuierlichen Band, das sich, hinter der *D*-Linie rasch ansteigend, bis ins Violett erstreckte. Wählte man die Chlorkonzentration aber etwa gleich der Konzentration des Natriums, so zeigten sich im Spektrum stets einige Gruppen von Bandenköpfen, die der Kohle und dem Cyan angehören. Diese Bandenköpfe traten nicht mehr auf, wenn man statt des Chlors ganz reines Brom verwendete, waren aber deutlich, wenn auch schwach, vorhanden, sobald Brom benutzt wurde, das nicht völlig chlorfrei war. Diese Erscheinungen wurden ebenfalls in dem durch Fig. 1 dargestellten Apparat untersucht, an dem das Rohr *B* und das Rohr *G* mit dem Quarzfenster fehlten. In das Rohr *A* wurde ein längeres Natriumschiffchen geschoben, als in den früheren Versuchen, so daß wegen der besseren Sättigung des Stickstoffs mit Natriumdampf, die nun eintrat, bei etwas niedrigeren Temperaturen gearbeitet werden konnte.

Brachte man in diesem Apparat die Natriumflamme bei genügendem Chlorüberschuß zum Brennen und ließ dann die Chlorkonzentration langsam kleiner werden, so ging mit der Gestalt des Kegels die bereits beschriebene Veränderung vor sich: er wurde steiler und länger, und die Spitze verschwand allmählich. Dabei verlor er im ganzen an Intensität. Gleichzeitig trat eine Änderung der Farbe ein, die von dem reinen Gelb der *D*-Linie in ein grünliches Gelb überging. Wurde der Chlorstrom ganz unterbrochen, so daß das in *R* vorhandene Halogen langsam aufgebraucht wurde, so bekam die Flamme eine grüne, zuletzt oft sogar eine blaue Farbe. Der ringförmige Rest des Flammenkegels bog sich dabei

nach außen um, und verlor immer mehr an Schärfe und Intensität, bis er nur noch einen verschwommenen bläulichen Schimmer an der Mündung von *K* bildete und schließlich ganz erlosch. Verfolgte man diese Veränderungen der Flamme in einem Taschenspektroskop, so sah man zunächst den kontinuierlichen Hintergrund an Helligkeit verlieren und verschwinden. Darauf erschienen, zuerst im äußersten Blau, dann im Blauen, Grünen und Gelbgrünen vier Bandengruppen von linienartigem Aussehen. Die *D*-Linie blieb dabei zu Anfang ziemlich unverändert, verlor aber bald stark an Intensität. Währenddessen nahm die neue Gruppe an Helligkeit zunächst zu und klang dann langsamer als die *D*-Linie ab, so daß zum Schluß oft diese Gruppe allein übrigblieb.

Es gelang, bei einer Temperatur der Öfen von 425°, der ein kalorimetrischer Höchstwert der Flammentemperatur von 439° entspricht, mit einer Belichtungszeit von $3^1/_2$ bis $4^1/_2$ Stunden dieses Spektrum mit dem kleinen Steinheilschen Quarzspektographen bei einer Spaltbreite von 0,063 bis 0,075 mm zu photographieren. Dabei zeigte sich, daß die Banden dem Kohlenstoff und Kohlenstoffverbindungen zugehören. Eine etwa dreifache Vergrößerung der Aufnahme ist hier wiedergegeben.

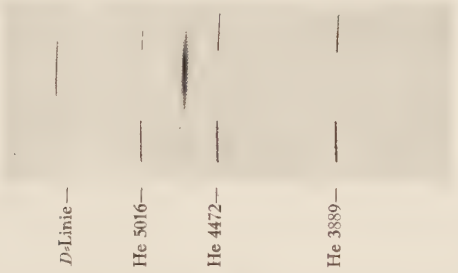

Fig. 8.

Das Vergleichsspektrum ist das Spektrum einer Heliumlampe. Die Aufnahme wurde auf dem selbstregistrierenden Mikrophotometer im Einsteinturm des Astrophysikalischen Instituts in Potsdam ausphotometriert[1]). Aus einer Ausmessung der Photometerkurve wurden durch Interpolation zwischen den He-Linien mit Hilfe der Hartmannschen Dispersionsformel folgende Wellenlängen auf etwa 2 Å genau berechnet:

5896	5166	4736	4679	4366	3883
	5129	4715	4667	4353	3871
		4695			3864
					3854

[1]) Für die Erlaubnis zur Benutzung des Photometers sind wir Herrn Prof. E. Freundlich zu Dank verpflichtet.

Die erste ist die D-Linie des Natriums. Die zweite und dritte Gruppe gehören dem Swanschen Spektrum an, das nach A. Reis[1]) dem Kohlenstoff zugeordnet werden muß. Sie stimmen mit den ersten zwei bzw. drei Köpfen der dritten und vierten Gruppe dieses Spektrums innerhalb der Meßgenauigkeit überein. Außerdem wurde subjektiv eine Gruppe ungefähr bei 5600 Å beobachtet, die wahrscheinlich die zweite Gruppe des Swanschen Spektrums ist. Die vierte und fünfte Gruppe der Tabelle stimmt mit zwei Bandengruppen überein, die im Spektrum des CO bei hohem Druck auftreten. Eben diese vier Bandenköpfe haben Strutt und Fowler[2]) bei der Einwirkung von aktivem Stickstoff auf sorgfältig getrocknetes Cyan gefunden. Fowler[3]) gibt die Wellenlängen 4679, 4663; 4365, 4353 Å an. Die zweite Zahl weicht ziemlich stark von der oben angegebenen ab; dieser Kopf ist jedoch in der Flamme ziemlich unscharf und breit. Strutt und Fowler vermuten, daß die Banden nicht dem CO, sondern dem Kohlenstoff selbst zugehören. Die letzte Gruppe des Flammenspektrums ist die Hauptgruppe des Cyanspektrums, die ebenfalls Strutt und Fowler bei ihren Versuchen fanden.

Ein Teil der Photometerkurve, der die dritte und vierte Gruppe des Flammenspektrums zeigt, ist hier wiedergegeben (Fig. 9.) wegen der auffallenden Intensitätsverteilung dieser Gruppe. Die zweite Kurve ist eine Photometrierung der mit gleicher Dispersion aufgenommenen dritten Gruppe des Swanspektrums im grünen Kegel der Bunsenflamme.

Wie es scheint, werden diese Bandengruppen ebenfalls durch die Reaktion zwischen Natrium und Chlor angeregt, da kein Leuchten beobachtet wurde, wenn man statt des Natriumdampfes unter den gleichen Bedingungen verschiedene Kohlenwasserstoffe (CH_4, C_2H_2, Leuchtgas, Benzoldampf) oder Cyan in die Chloratmosphäre einleitete. Über die Herkunft des Kohlenstoffes, läßt sich bisher nichts Sicheres aussagen. Er scheint aus dem Natrium selbst zu stammen, in dem sich vielleicht beim Umschmelzen im Eisenrohr vor dem Versuch Carbide bildeten. Kühlen des Stickstoffstromes mit flüssiger Luft, bevor er in den Apparat eintrat, beeinflußte die Helligkeit der Banden nicht. Genauere Untersuchungen über diesen Punkt müssen einer besonderen Arbeit vorbehalten bleiben.

Ähnliche Beobachtungen über den Einfluß der Chlorkonzentration wie an den Kohlebanden wurden an dem Bandenspektrum des Kupfer-

[1]) ZS. f. phys. Chem. **88**, 513, 1914.

[2]) l. c.

[3]) Monthly Not. **70**, 484, 1910; siehe auch Kaysers Handb. d. Spektroskopie, Ergänzungsband.

chlorids gemacht, das im Spektrum der Chlornatriumflamme auftrat, wenn man in das Natrium beim Umschmelzen vor dem Versuch kurze Zeit lang einen Kupferdraht eintauchte. Bei diesen Versuchen verschwand mit abnehmender Chlorkonzentration die *D*-Linie, ebenso wie bei den früheren Versuchen, schneller als das fremde Spektrum. Das ist wohl daraus zu erklären, daß nicht mehr alles Natrium mit Chlor reagierte,

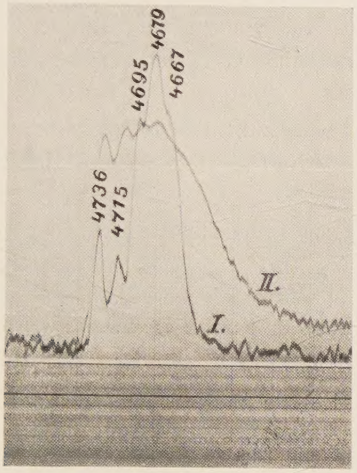

Fig. 9.

und daher der ganze Reaktionsraum mit Natriumdampf angefüllt war, wie man an der Bräunung des Glasrohres nach einem solchen Versuch erkennen konnte. Durch den überschüssigen Natriumdampf wurde die *D*-Linie absorbiert.

Zusammenfassung.

1. Der Mechanismus des nichtthermischen Leuchtens molekularer chemischer Reaktionen im Gasraum wird diskutiert und es wird untersucht, welche Prozesse in der Hauptsache für die Anregung einer Strahlung in Betracht kommen. Eine Methode zur Untersuchung von Gasreaktionen auf ihre Elementarprozesse wird angegeben.

2. Die theoretischen Erwartungen werden bestätigt durch die Anregung der Resonanzlinie 2537 Å des Quecksilbers durch die Reaktion zwischen Natriumdampf und Chlor und ihr Nichterscheinen bei der Reaktion zwischen Natriumdampf und Brom.

3. Bei den Reaktionen von Quecksilberdampf mit Brom- und Joddampf werden, ebenso wie von Haber und Zisch bei der Reaktion mit

Chlor, keine Linienspektren, sondern Bandenspektren gefunden. Zu ihrer energetischen Erklärung muß man das Zusammenwirken von zwei Elementarprozessen annehmen.

4. Bei der Quecksilberchlorreaktion stimmt das in der Flamme beobachtete Bandenspektrum mit dem Spektrum einer elektrischen Entladung in $HgCl_2$-Dampf überein, bei der Brom- und Jodreaktion sind die beiden Spektren verschieden, die Flammenspektren sind gegenüber den Entladungsspektren nach Rot verschoben. Einige Beobachtungen zeigen, daß auch in der Quecksilberchlorflamme ein zweites, röteres Spektrum auftreten kann.

5. Die Anregung einiger Kohlenstoffspektren, des Cyan- und Kupferchloridspektrums in der Na-Chlorflamme wird beobachtet.

Diese Arbeit wurde in der Zeit vom Juli 1921 bis Mai 1925 im Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem, ausgeführt.

Für die Anregung zu dieser Arbeit und sein stets bewiesenes Interesse bei ihrer Ausführung bin ich Herrn Geheimrat Haber zu besonderem Dank verpflichtet. Ebenso möchte ich Herrn Dr. Kallmann sowie Herrn Dr. Zisch für ihre Ratschläge und ihre fördernde Anteilnahme meinen Dank aussprechen.

Lebenslauf

Ich, Johannes Rudolf Gotthilf Fränz, wurde am 28. September 1899 als Sohn des Lehrers Georg Fränz und seiner Ehefrau Alwine geb. Stiebert zu Wilhelmshagen, Kreis Niederbarnim, geboren. Die ersten beiden Schuljahre hatte ich Privatunterricht. Von Ostern 1908 bis Sommer 1917 besuchte ich das Kaiserin-Augusta-Gymnasium in Charlottenburg, welches ich nach bestandenem Notabiturium verließ, um in den Heeresdienst einzutreten. Seit Frühjahr 1919 studierte ich an der Universität Berlin Physik, Chemie und Mathematik.